

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-107882

(43)Date of publication of application : 18.04.2000

(51)Int.Cl.

B23K 35/14

B23K 35/26

B23K 35/40

H05K 3/34

(21)Application number : 10-279829

(71)Applicant : MITSUI MINING &amp; SMELTING CO LTD

(22)Date of filing : 01.10.1998

(72)Inventor : HANAWA KENZO  
YANAGI KIYOTAKA

## (54) LEAD-FREE SOLDER POWDER AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively prevent the oxidation of the surface of solder alloy powder by forming an organic metallic compound of a metal in a solder alloy with a malonic acid on the surface of the solder alloy powder containing no lead.

SOLUTION: A solder alloy powder mainly consisting of tin-zinc or tin-zinc-bismuth and containing no lead is used. The grain size of the solder alloy powder is 10-40  $\mu$ m, desirably, 20-40  $\mu$ m. The solder alloy powder mainly consisting of tin-zinc-bismuth and containing no lead is reacted with a vaporized malonic acid to form an organic compound of a metal in the solder alloy powder with the malonic acid on the solder surface. The temperature of reaction is made to 50-120° C. The amount expressed in terms of malonic acid in the case that the organic metallic compound on the surface of the solder alloy powder is acid-extracted, is 0.01-1.0 wt.% of the whole solder powder. In this range, the oxidation in handling the solder powder is prevented and the generation of solder ball is suppressed, which are the protective film forming effect with the malonic acid.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-107882

(P2000-107882A)

(43) 公開日 平成12年4月18日 (2000.4.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 2 3 K 35/14		B 2 3 K 35/14	C 5 E 3 1 9
35/26	3 1 0	35/26	3 1 0 A
35/40	3 4 0	35/40	3 4 0 F
H 0 5 K 3/34	5 1 2	H 0 5 K 3/34	5 1 2 C

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-279829

(22) 出願日 平成10年10月1日 (1998.10.1)

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72) 発明者 瑞 健三

埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業  
総合研究所内

(72) 発明者 柳 清隆

埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業  
総合研究所内

(74) 代理人 100076532

弁理士 羽鳥 修

Fターム(参考) 5E319 BB01 BB05

(54) 【発明の名称】 無鉛ハンダ粉及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 スズ-亜鉛又はスズ-亜鉛-ビスマスの主組成とするハンダ合金粉の表面酸化を有効に防止し得る無鉛ハンダ粉及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 スズ-亜鉛又はスズ-亜鉛-ビスマスの主組成とし、鉛を含まないハンダ合金粉の表面に、マロン酸と該ハンダ合金中の金属との有機金属化合物が形成されていることを特徴とする無鉛ハンダ粉。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 スズ-亜鉛又はスズ-亜鉛-ビスマス为主組成とし、鉛を含まないハンダ合金粉の表面に、マロン酸と該ハンダ合金中の金属との有機金属化合物が形成されていることを特徴とする無鉛ハンダ粉。

【請求項2】 上記有機金属化合物を形成する金属が亜鉛である請求項1記載の無鉛ハンダ粉。

【請求項3】 粒径が10～40 $\mu$ mである請求項1又は2記載の無鉛ハンダ粉。

【請求項4】 上記ハンダ合金粉表面の有機金属化合物を酸抽出した場合のマロン酸換算量がハンダ粉全体の0.01～1.0重量%である請求項1、2又は3記載の無鉛ハンダ粉。

【請求項5】 請求項1～4記載の無鉛ハンダ粉を用いた無鉛ハンダペースト。

【請求項6】 スズ-亜鉛又はスズ-亜鉛-ビスマス为主組成とし、鉛を含まないハンダ合金粉を、マロン酸を気化させた蒸気と反応させ、該ハンダ合金粉中の金属とマロン酸との有機金属化合物を該ハンダ合金粉表面に形成させることを特徴とする無鉛ハンダ粉の製造方法。

【請求項7】 上記反応温度が50～120℃である請求項6記載の無鉛ハンダ粉の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マロン酸の有機金属化合物による保護膜を形成させ、経時における酸化を防止した無鉛ハンダ粉及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、電子機器の配線基板の小型化に伴い表面実装の技術が急速に発展した。表面実装の時にはハンダペーストを用いるが、そのハンダはスズ-鉛系ハンダが一般的であり、非常に古くから用いられてきた。ところが電子機器は一般の産業廃棄物として廃棄された場合、環境中に放置されると、配線基板に用いられているハンダ中の鉛成分が溶出し、地下水に浸み込み、これが人体に対し問題となっている。

【0003】そこで、鉛が全く入っていない無鉛ハンダの開発が盛んに行われてきた。その中でスズ-銀系ハンダは、機械的特性と取り扱い性の上で従来のスズ-鉛系ハンダとほぼ同等の特性が得られたが、高コストであり、しかも融点が高いという問題があり、この点がこの組成のハンダの普及を阻んでいた。

【0004】それに対し、スズ-亜鉛系ハンダ又はスズ-亜鉛-ビスマス系ハンダは融点がスズ-鉛系ハンダと同程度であり、機械的特性はスズ-鉛共晶ハンダよりもむしろ優れており、しかもコスト的にも同程度に抑えられるという利点がある反面、非常に酸化され易く、ハンダボールが発生し易く、ハンダペーストが保管中に増粘してしまったり、濡れ性が極端に悪かったり、さらにボ

イドが多数発生するという問題がある。

【0005】これらの問題を回避すべく、非常に活性の強いフラックスを用いることも考えられるが、ハンダ付け後に洗浄をしなければならなくなり、フラックス残渣による腐食の問題があり、ハンダ接続後の信頼性に問題が生じる恐れがある。

【0006】また、特開平8-164496号公報に開示されているように、表面にスズやニッケル等の安定な金属で処理するという方法も提案されている。しかし、この方法ではアルカリ脱脂、酸化膜除去、鉛活性化処理、ニッケルメッキ等の工程を取るため、コストが非常にかかり、スズ-亜鉛系ハンダの比較的低コストであるという利点が損なわれてしまう。

【0007】さらに、特開平10-58190号公報には、ハンダ粉、例えばスズ-鉛系ハンダ粉の酸化を防止する表面処理方法として、アジピン酸の金属化合物をその表面に形成する方法を開示している。しかし、この方法ではアジピン酸は主にハンダ粉中の鉛と有機金属化合物を形成し、鉛を含有しないスズ-亜鉛系ハンダ粉又はスズ-亜鉛-ビスマス系ハンダ粉においては、その酸化防止効果が充分ではなかった。

【0008】上記したように、ハンダ粉に鉛を用いないことは社会的要請であり、そのためには、上記したスズ-亜鉛系ハンダ粉又はスズ-亜鉛-ビスマス系ハンダ粉の表面酸化を有効に防止することが望まれていた。

【0009】従って、本発明の目的は、スズ-亜鉛又はスズ-亜鉛-ビスマス为主組成とするハンダ合金粉の表面酸化を有効に防止し得る無鉛ハンダ粉及びその製造方法を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究した結果、スズ-亜鉛又はスズ-亜鉛-ビスマス为主組成とするハンダ合金粉の表面に、マロン酸と該ハンダ合金中の金属との有機金属化合物を形成させることによって、上記目的が達成し得ることを知見した。

【0011】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、スズ-亜鉛又はスズ-亜鉛-ビスマス为主組成とし、鉛を含まないハンダ合金粉の表面に、マロン酸と該ハンダ合金中の金属との有機金属化合物が形成されていることを特徴とする無鉛ハンダ粉を提供するものである。

【0012】また、本発明は、本発明の無鉛ハンダ粉の好ましい製造方法として、スズ-亜鉛又はスズ-亜鉛-ビスマス为主組成とし、鉛を含まないハンダ合金粉を、マロン酸を気化させた蒸気と反応させ、該ハンダ合金中の金属とマロン酸との有機金属化合物を該ハンダ合金粉表面に形成させることを特徴とする無鉛ハンダ粉の製造方法を提供するものである。

## 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

本発明では、スズ-亜鉛又はスズ-亜鉛-ビスマスを主組成とし、鉛を含まないハンダ合金粉を用いる。このようなハンダ合金粉は、鉛を含まないため、社会的要請に合致したものである。また、上述したように、融点が従来汎用されているスズ-鉛系ハンダ粉と同程度であり、機械的特性はスズ-鉛共晶ハンダよりもむしろ優れており、しかもコスト的にも同程度に抑えられるという利点を有する。

【0014】このハンダ合金粉の粒径は、 $10 \sim 40 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 40 \mu\text{m}$ である。ハンダ合金粉の粒径が $10 \mu\text{m}$ 未満であると製造時の酸化が激しく表面処理してもハンダボールの発生を防ぐことができず、一方、今後基板が小型化するに従って表面実装する部品も小さくなり、配線ピッチも狭くなる傾向にあるので、ハンダ合金粉の粒径は $40 \mu\text{m}$ が上限である。

【0015】本発明の無鉛ハンダ粉は、上記ハンダ合金粉の表面に、マロン酸と該ハンダ合金中の金属との有機金属化合物が形成されている。この有機金属化合物を形成するハンダ合金中の金属としては、亜鉛が主として挙げられ、亜鉛とマロン酸のカルボキシル基が反応し、強固な有機金属化合物を形成する。このような効果は、マロン酸のみに発現される。2塩基酸でもアジピン酸は、上記のようにスズ-鉛系ハンダ合金粉と強固な有機金属化合物を形成するものの、スズ-亜鉛又はスズ-亜鉛-ビスマスを主組成とするハンダ合金粉とは、マロン酸程の強固な有機金属化合物は形成されない。

【0016】本発明において、ハンダ合金粉へのマロン酸付着量は、ハンダ合金粉表面の有機金属化合物を酸抽出した場合のマロン酸換算量として、ハンダ粉全体の $0.01 \sim 1.0$ 重量%が好ましく、より好ましくは $0.03 \sim 0.6$ 重量%、特に好ましくは $0.05 \sim 0.5$ 重量%である。上記換算量が $0.01$ 重量%未満ではマロン酸による保護膜形成効果であるハンダ粉取り扱い中の酸化防止効果が低く、ハンダボールの発生抑制効果が低下する。一方、上記換算量が $1.0$ 重量%を超えると、マロン酸量の増加により、ハンダ粉取り扱い中に凝集粒が生じ分散性が悪く、ペースト化が困難である上に、増加するコストに見合う効果が得られない。

【0017】次に、本発明の製造方法について説明する。本発明では、上記組成のハンダ合金粉を、マロン酸を気化させた蒸気と反応させ、ハンダ合金粉中の金属とマロン酸との有機金属化合物をハンダ合金粉表面に形成させる。

【0018】ハンダ合金粉中の金属とマロン酸との有機金属化合物をハンダ合金粉表面に形成した無鉛ハンダ粉を得る方法としては、マロン酸を気化させて蒸気をハンダ合金粉の表面に反応させる方法が好ましい。具体的な方法としてはマロン酸を気化させてその蒸気をハンダ合金粉に吹き付ける方法、あるいはマロン酸をハンダ合金粉と混合して加熱する方法とがある。またマロン酸がハ

ンダ合金粉表面に有機金属化合物を形成するためには常温よりも温度を上げる必要がある。

【0019】マロン酸の分解温度が $140^\circ\text{C}$ 程度であるので処理温度としては $50 \sim 120^\circ\text{C}$ が適当である。これは処理温度が $50^\circ\text{C}$ 未満のように処理温度が低すぎるとハンダ合金粉表面に有機金属化合物を形成することができず、一方 $120^\circ\text{C}$ を超えて処理温度を高くするとハンダ合金粉の焼結が始まってしまい大きな塊りができ、好ましくないからである。

【0020】またマロン酸と亜鉛との反応を効率よく行うためにはハンダ合金粉の酸化は極力低い状態で処理する必要があり、また処理するときの雰囲気は、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気中で、真空度 $10^{-1}$  Torr 以下の高真空とすることが望ましい。

【0021】マロン酸の添加量は、ハンダ合金粉の粒度にもよるが、上記したハンダ合金粉への付着量となる量であり、 $0.01 \sim 1.0$ 重量%が好適である。これは添加量が $0.01$ 重量%未満であると、ハンダ合金粉表面を全面覆うことはできずに添加効果が期待できず、また $1.0$ 重量%を超えた場合には、有機金属化合物を形成できないマロン酸が表面に残ってしまい、それがフラックスの溶媒に溶け込むのでペーストが変質しやすくなってしまい、共に好ましくないからである。マロン酸の特に好ましい添加量は $0.05 \sim 0.5$ 重量%である。

【0022】本発明の無鉛ハンダ粉は、溶剤等を含有する適当なフラックスと混練して無鉛ハンダペーストとされる。

【0023】本発明の無鉛ハンダ粉は、マロン酸とハンダ合金中の金属とが結合した有機金属化合物の保護膜が得られるため、無鉛ハンダ粉の製造後、保管中のハンダ粉の酸化が防止される。また、この無鉛ハンダ粉をペーストとするペースト化工程、印刷工程、リフロー炉への搬送工程、リフロー工程等の全ての取り扱い工程における酸化が防止され、これをペーストとして使用する場合に発生するハンダボールを可及的に抑制することができる。従って、使用するフラックス中の活性剤量を必要最小限とすることができ、さらにはアミン等の活性剤が不要となり、フロンによる洗浄工程を省略し得るものであり、小型化、軽量化されつつある電子回路等のマイクロソルダリング実装技術に極めて好適な無鉛ハンダ粉及び無鉛ハンダペーストが提供される。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例等に基づいて具体的に説明する。なお、表1中の%は重量基準である。

【0025】〔実施例1〕 $\text{Sn}-8$ 重量% $\text{Zn}-2$ 重量% $\text{Bi}$ の合金粉末を回転ディスク法で調製した後に $20 \sim 40 \mu\text{m}$ に篩分けしたハンダ合金粉を用意した。

【0026】マントルヒーターに入れた $200\text{ml}$ のセパラブルフラスコに $0.5\text{g}$ のマロン酸（ハンダ合金粉に対して $0.05$ 重量%相当）を入れ、 $150^\circ\text{C}$ に加熱

した。蓋は3口を使い中央の口は温度計、他の両方の口は銅パイプを接続し、一方の銅パイプよりキャリアガスとしてアルゴンガスを10ml/分の割合で流した。ゴム栓で蓋をした1000mlのサンプルビンを用意し銅パイプを2本つけた。一つの銅パイプは気化したマロン酸を含んだアルゴンガスを繋ぎ込み、もう一方の銅パイプを出口として逆止弁を付けてエタノールにマロン酸を吸収させた後に大気に放出した。

【0027】サンプルビンの中に上記ハンダ合金粉を1kg入れ、ハンダ合金粉がある部分をオイル浴に浸し、アルゴンガスを吹き込み、110℃に5時間維持した。この時の容器内の真空度は、 $1 \times 10^{-2}$  Torrであった。セバラブルフラスコのマロン酸がなくなったときにアルゴンガスを止めて、サンプルビンで20℃の水浴につけて冷し、常温になってから得られた無鉛ハンダ粉を取り出した。このマロン酸の付着量を熱天秤で測定したところ、マロン酸換算量でハンダ粉全体の0.05重量%であった。

【0028】【実施例2】セバラブルフラスコに入れるマロン酸の量を0.75g（ハンダ合金粉に対して0.075重量%相当）とした以外は実施例1と同様の処理を行い、無鉛ハンダ粉を得た。このマロン酸の付着量を熱天秤で測定したところ、マロン酸換算量でハンダ粉全体の0.075重量%であった。

【0029】【実施例3】セバラブルフラスコに入れるマロン酸の量を1g（ハンダ合金粉に対して0.1重量%相当）とした以外は実施例1と同様の処理を行い、無鉛ハンダ粉を得た。このマロン酸の付着量を熱天秤で測定したところ、マロン酸換算量でハンダ粉全体の0.1重量%であった。

【0030】【実施例4】セバラブルフラスコに入れる

マロン酸の量を5g（ハンダ合金粉に対して0.5重量%相当）とした以外は実施例1と同様の処理を行い、無鉛ハンダ粉を得た。このマロン酸の付着量を熱天秤で測定したところ、マロン酸換算量でハンダ粉全体の0.5重量%であった。

【0031】【実施例5】セバラブルフラスコに入れるマロン酸の量を10g（ハンダ合金粉に対して1.0重量%相当）とした以外は実施例1と同様の処理を行い、無鉛ハンダ粉を得た。このマロン酸の付着量を熱天秤で測定したところ、マロン酸換算量でハンダ粉全体の1.0重量%であった。

【0032】【比較例1】実施例1で用いたハンダ合金粉に全く処理を加えず、これを無鉛ハンダ粉とした。

【0033】【比較例2】セバラブルフラスコにマロン酸の代わりにアジピン酸1.5g（ハンダ合金粉に対して0.15重量%相当）を入れた以外は実施例1と同様の処理を行い、無鉛ハンダ粉を得た。このアジピン酸の付着量を熱天秤で測定したところ、マロン酸換算量でハンダ粉全体の0.15重量%であった。

【0034】このようにして得られた実施例1～5及び比較例1～2の無鉛ハンダ粉1.05gとフラックス（ロジン60重量%、ブチルカルビトール30重量%、水添ヒマシ油9重量%）0.25gとを10mlのポリエチレン容器に入れ、スパチュラで5分間練り、それぞれ無鉛ハンダペーストを作成した。

【0035】これらの無鉛ペーストを25℃、60%RHの条件で保管し、ペーストがスパチュラで攪拌できないほど硬くなるまでの時間を増粘性として評価した。その結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

		表面処理条件				増粘性 (ペースト硬化時間)
		添加剤	添加量 (%)	処理時間 (hr)	処理温度 (℃)	保管条件：25℃×60% ペースト硬化までの時間
実施例	1	マロン酸	0.05	5	110	168hr以上
	2	マロン酸	0.075	5	110	168hr以上
	3	マロン酸	0.1	5	110	168hr以上
	4	マロン酸	0.5	5	110	168hr以上
	5	マロン酸	1.0	5	110	168hr以上
比較例	1	未処理	—	—	—	48hr以下
	2	アジピン酸	0.15	5	110	48hr以下

【0037】表1に示されるように、マロン酸で表面処理した実施例1～5は、ペースト硬化時間が156時間以上と好適な増粘性を示すのに対し、無処理の比較例1

及びアジピン酸で表面処理した比較例2は、ペースト硬化時間が48時間以下と増粘性に劣っていた。

【0038】

【発明の効果】 以上のように、本発明の無鉛ハンダ粉によれば、スズ-亜鉛又はスズ-亜鉛-ビスマスを主組成とするハンダ合金粉の表面酸化を有効に防止できる。ま

た、本発明の製造方法によって、上記無鉛ハンダ粉が容易に得られる。

10

20

30

40

50